



PATENT
10/749,520

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: OKUMURA, Yasuo et al. Conf.: Unassigned
Appl. No.: 10/749,520 Group: Unassigned
Filed: January 2, 2004 Examiner: UNASSIGNED
For: SURFACE-TREATING AGENTS, ANTI-FOGGING SHEETS, AND TRAYS USING THEREOF

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 31, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003-008887	January 16, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By


Raymond C. Stewart, #21,066

RCS/fjl
10/749,520

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

(Rev. 02/12/2004)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 1月16日
Date of Application:

出願番号 特願2003-008887
Application Number:

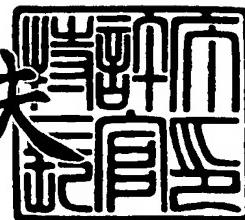
[ST. 10/C] : [JP2003-008887]

出願人 ダイセルポリマー株式会社
Applicant(s):

2004年 1月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P030003

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市大津区平松4-5

【氏名】 奥村 泰男

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市高田720番地2-C

【氏名】 地神 修

【特許出願人】

【識別番号】 501041528

【氏名又は名称】 ダイセルポリマー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090686

【弁理士】

【氏名又は名称】 鍋田 充生

【電話番号】 06-6361-6937

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0104886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面処理剤、防曇シートおよびそれを用いた容器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多価アルコール脂肪酸エステルと、非エーテル系親水性高分子（但し、ポリビニルアルコールを除く）と、少なくともオキシエチレン単位を有するエーテル系親水性高分子と、シリコーンオイルとで構成されている表面処理剤。

【請求項 2】 多価アルコール脂肪酸エステルが、ショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルから選択された少なくとも一種で構成され、

非エーテル系親水性高分子が、多糖類、アクリル酸系重合体又はその塩、及びビニルピロリドンの単独又は共重合体から選択された少なくとも一種で構成され、

エーテル系親水性高分子が、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、オキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤から選択された少なくとも一種で構成され、

シリコーンオイルが、シリコーンエマルジョンで構成されている請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 3】 多価アルコール脂肪酸エステル 100 重量部に対して、非エーテル系親水性高分子 1～50 重量部と、エーテル系親水性高分子 5～150 重量部と、シリコーンオイル 1～5.0 重量部とを含む請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 4】 ショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルから選択された少なくとも一種の脂肪酸エステル 100 重量部に対して、ポリビニルピロリドン 5～25 重量部と、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体 20～100 重量部と、固形分としてシリコーンエマルジョン 5～25 重量部とを含む請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 5】 樹脂シートの少なくとも一方の面に請求項 1 記載の表面処理剤の被覆層が形成されている被覆樹脂シート。

【請求項 6】 樹脂シートの一方の面に請求項 1 記載の表面処理剤の被覆層が形成され、他方の面に離型層が形成されている請求項 5 記載の被覆樹脂シート

【請求項 7】 離型層が、少なくともオキシエチレン単位を有するエーテル系親水性高分子、及びシリコーンオイルから選択された少なくとも一種で構成されている請求項 6 記載の被覆樹脂シート。

【請求項 8】 シリコーンオイル 100 重量部に対してエーテル系親水性高分子の割合が 10 ~ 500 重量部である請求項 7 記載の被覆樹脂シート。

【請求項 9】 樹脂シートがスチレン系樹脂シートである請求項 5 ~ 8 のいずれかの項に記載の被覆樹脂シート。

【請求項 10】 樹脂シートの少なくとも一方の面に、請求項 1 記載の表面処理剤を塗布する被覆樹脂シートの製造方法。

【請求項 11】 樹脂シートに請求項 1 記載の表面処理剤を塗布した後、ロール状に巻き取る請求項 10 記載の被覆樹脂シートの製造方法。

【請求項 12】 請求項 5 記載の被覆樹脂シートで形成された容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い防曇性および帯電防止性を付与できる表面処理剤、この表面処理剤で処理された防曇性シートおよびこのシートを用いた容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

スチレン系樹脂シートなどの疎水性合成樹脂シートは防曇性および帯電防止性が低い。そのため、シートを容器成形して食品などを収容すると、気温、湿度の変化により水蒸気が容器の表面に微小水滴として付着し、曇りが生じ、透明性を低下させる。

【0003】

特開昭 53-115781 号公報には、熱可塑性樹脂フィルムの表面をコロナ放電処理により、表面張力 40 ~ 55 dyn/cm とした後、界面活性剤やポリビニルアルコールなどの防曇剤とシリコーンオイルとを付着させることが提案されている。特公昭 63-62538 号公報には、ショ糖脂肪酸エステル、重合度

800以下の無変性ポリビニルアルコール、およびシリコーンエマルジョンを特定の割合で含む水溶液を、スチレン系樹脂フィルムに塗布する方法が開示されている。特開平10-309785号公報には、片面がショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物で被覆されているとともに、さらにこの被覆層がシリコーンオイルで被覆され、他方の面がシリコーンオイルで被覆されているスチレン系樹脂シートが開示されている。さらに、特許第3241797号明細書には、ショ糖脂肪酸エステルと、シリコーンエマルジョンと、多糖類及び／又は親水性高分子（ポリビニルアルコールを除く）とを含む表面処理剤を、ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に塗布することが開示されている。

【0004】

シリコーンオイルを含むこれらの防曇性シート又はフィルムは、耐ブロッキング性が高い。しかし、これらの防曇性シートは未だ防曇性が十分でない。すなわち、前記防曇性シートは、例えば、容器内に高温の内容物を収容したとき、内容物から発生する水蒸気に対する防曇性（高温防曇性）、特に、容器内に水分を含む内容物（食品など）を収容して低温で保存するとき、水蒸気又は結露に対する防曇性（低温防曇性）が低い。さらに、シートの巻き取りや容器成形により防曇性が大きく低下する。すなわち、容器成形に供される樹脂シート（例えば、スチレン系樹脂シート）は、例えば、樹脂を溶融混練し、シート状に押出成形し、生成したシートを二軸延伸した後、防曇剤を塗布し、乾燥してロール状に巻き取られる。そして、容器成形においては、ロールから樹脂シートを繰り出して熱成形により容器を成形している。しかし、前記樹脂シートの巻き取りに伴って、防曇剤が樹脂シートの非防曇処理面と接触して転移し、さらに、容器成形過程においても、熱板などの加熱体との接触により防曇剤が転移するためか、樹脂シートや容器の防曇性や耐ブロッキング性が大きく低下する。特に、深絞り成形により容器を成形すると、防曇性が大きく低下する。また、防曇剤によって成形機が汚れる。さらに、前記防曇性シートの離型性を高めるためには、比較的多くのシリコーンオイルを必要とする。

【0005】

特開2001-171052号公報には、脂肪酸アミドとポリオキシエチレン

一ポリオキシプロピレンブロック共重合体とを特定の割合で含む帯電防止剤を少なくとも一方の面に塗布量 $2\sim30\text{ mg/m}^2$ で塗布したスチレン系樹脂シートが開示されている。この文献には、帯電防止剤にさらにシリコーンオイルを含有させ、シリコーンオイルの被覆量を $1\sim25\text{ mg/m}^2$ とすることも記載されている。特開2002-12686号公報には、脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、シリコーンオイル及び水溶性青色着色剤で構成されたコーティング組成物を、少なくとも一方の面に特定の量的関係で塗布した樹脂シートが開示され、前記脂肪酸アミド及びポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体が帯電防止組成物を構成している。

【0006】

これらのスチレン系樹脂シートは帯電防止性とともに防曇性を備えている。しかし、これらのスチレン系樹脂シートも防曇性（特に低温防曇性）が十分でない。また、シートの離型性を高めるためには、比較的多くのシリコーンオイルを必要とする。

【0007】

特開2002-46232号公報には、一方の表面にショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルから選択された少なくとも一種の防曇剤を $5\sim30\text{ mg/m}^2$ 塗布し、他方の面にエーテル系多量体類（ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体）および非ブロック共重合体型エチレンオキサイド系ノニオン界面活性剤で構成された離型剤を $3\sim30\text{ mg/m}^2$ 塗布したポリスチレン系シートが開示されている。この文献には、シリコーンオイルを用いると、金型とシートとの摩擦により静電気が発生しやすいことが記載されている。特開2002-47366号公報には、一方の表面にショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルから選択された少なくとも一種の防曇剤を $5\sim30\text{ mg/m}^2$ 塗布し、他方の面にエーテル系多量体類（ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリエチレングリコール）で構成された離型剤を $3\sim30\text{ mg/m}^2$ 塗布したポリスチレン系シートが開示されている。特開2002-86639号公報には、一方の表面に、ショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルから選択された少なくとも一種の脂肪

酸エステルと、エーテル系多量体（ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリエチレングリコール）と、ポリビニルアルコールとで構成された防曇剤を塗布し、他方の面にエーテル系多量体類（ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリエチレングリコール）で構成された離型剤を塗布したポリスチレン系樹脂防曇シートが開示されている。これらの文献には、シリコーンオイルを用いると、防曇性が低下するとともに、摩擦により静電気が発生しやすいことが記載されている。

【0008】

しかし、これらの防曇シートは、離型剤としてエーテル系多量体を用いるため、シリコーンオイルを用いたシートに比べて耐ブロッキング性や離型性が大きく低下する。さらに、ロール状に樹脂シートを巻き取ったり、成形過程で熱板などの加熱体と接触すると、防曇性及び透明性が低下し、容器の品質を低下させる。なお、特開2002-86639号公報には、比較例として、ショ糖脂肪酸エステルと、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体と、ポリビニルアルコールと、シリコーンオイルとを含む防曇剤を一方の面に塗布し、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体と、ポリオキシエチレンソルビタンラウレートとを含む離型剤を他方の面に塗布したスチレン系樹脂シートが記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、防曇性の高い表面処理剤（又は防曇性組成物）、高い防曇性を有する樹脂シートおよびこのシートを用いた容器を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、巻き取りや熱成形などに供しても高い防曇性を維持できるとともに、離型性（又は耐ブロッキング性）を高めることができる表面処理剤、この表面処理剤を用いた防曇性樹脂シートおよび容器を提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的は、シリコーンオイルの使用量が少量であっても高い

離型性（又は耐ブロッキング性）を付与できる表面処理剤、この表面処理剤を用いた防曇性樹脂シートおよび容器を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、ショ糖脂肪酸エステルなどの脂肪酸エステルと、ポリビニルピロリドンなどの非エーテル系親水性高分子と、オキシエチレン単位を有するエーテル系親水性高分子（ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体など）と、シリコーンオイルとを組み合わせて塗布すると、ベタツキや白化を抑制でき、樹脂シートの透明性、光沢などを損うことがないだけでなく、樹脂シートをロール状に巻き取ったり熱成形（深絞り成形など）などに樹脂シートを供しても、高い防曇性を維持できることを見いだし、本発明を完成した。

【0013】

すなわち、本発明の表面処理剤（又は防曇剤）は、多価アルコール脂肪酸エステルと、非エーテル系親水性高分子（但し、ポリビニルアルコールを除く）と、少なくともオキシエチレン単位を有するエーテル系親水性高分子と、シリコーンオイルとで構成されている。前記多価アルコール脂肪酸エステルは、種々の脂肪酸エステル、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどから選択してもよい。また、非エーテル系高分子は、多糖類（オリゴ糖、セルロース誘導体などを含む）、アクリル酸系重合体又はその塩、及びビニルピロリドンの単独又は共重合体などから選択できる。さらに、エーテル系親水性高分子は、ノニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、活性水素原子を有する化合物に対するエチレンオキサイド付加体（オキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤）などから選択してもよい。シリコーンオイルは、通常、シリコーンエマルジョンで構成できる。

【0014】

前記成分の割合は、例えば、多価アルコール脂肪酸エステル100重量部に対して、非エーテル系親水性高分子1～50重量部、エーテル系親水性高分子5～150重量部、シリコーンオイル1～50重量部程度であってもよい。より具体

的には、各成分の割合は、例えば、ショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルから選択された脂肪酸エステル100重量部に対して、ポリビニルピロリドン5～25重量部、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体20～100重量部、固体分としてシリコーンエマルジョン5～25重量部程度であってもよい。

【0015】

本発明は、樹脂シート（例えば、スチレン系樹脂シート）の少なくとも一方の面に前記表面処理剤（又は防曇剤）の被覆層が形成された被覆樹脂シート（又は防曇樹脂シート）も包含する。この樹脂シートにおいては、一方の面に前記表面処理剤の被覆層を形成し、他方の面に離型層を形してもよい。この離型層は、種々の離型剤、例えば、少なくともオキシエチレン単位を有するエーテル系親水性高分子、及びシリコーンオイルから選択された少なくとも1種で構成してもよい。また、上記エーテル系親水性高分子とシリコーンオイルとで離型層を構成する場合、エーテル系親水性高分子の割合は、例えば、シリコーンオイル100重量部に対して10～200重量部程度であってもよい。

【0016】

本発明は、さらに、樹脂シートの少なくとも一方の面に前記表面処理剤を塗布する被覆樹脂シートの製造方法、樹脂シートに前記表面処理剤を塗布した後、ロール状に巻き取る被覆樹脂シートの製造方法も含む。さらには、本発明は、前記被覆樹脂シートで形成された容器も包含する。

【0017】

なお、本明細書において「シート」とは、二次元的な構造物、例えば、フィルム、プレートなどを含む意味に用いる。また、「エーテル系親水性高分子」は、エチレンオキサイドの付加により分子量が増大したエチレンオキサイド付加体も含む。

【0018】

【発明の実施の形態】

[表面処理剤]

本発明の表面処理剤（又は防曇性組成物）を構成する脂肪酸エステルは、多価

アルコールと脂肪酸（特に高級脂肪酸）とのエステルで構成できる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのC₂₋₁₂アルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの（ポリ）オキシC₂₋₄アルキレングリコール；グリセリン、重合度2～20程度のポリグリセリン（ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリンなど）、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、糖類（ショ糖、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、マルチトール、ソルビタン、オリゴ糖など）などのポリヒドロキシ化合物（多価アルコール類）などが例示できる。これらの多価アルコールは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0019】

好ましい多価アルコールには、3以上のヒドロキシル基を有する化合物、例えば、グリセリン、重合度2～15程度のポリグリセリン、糖類（ショ糖など）などが含まれる。

【0020】

脂肪酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンantan酸などのC₆₋₃₀飽和脂肪酸、リンデル酸、パルミトオレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、イソオレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸などのC₁₀₋₂₄不飽和脂肪酸などが挙げられる。これらの脂肪酸は単独で使用してもよく、二種以上組み合わせて混酸エステルを形成してもよい。

【0021】

これらの脂肪酸のうち、C₈₋₂₄飽和又は不飽和脂肪酸、特に飽和脂肪酸が好ましい。脂肪酸は、例えば、C₁₀₋₂₂脂肪酸を主成分とする脂肪酸（例えば、ラウリン酸などのC₁₂₋₁₈飽和脂肪酸を少なくとも50モル%以上の割合で含む脂肪酸）である場合が多い。

【0022】

防疊性などを改善するために有用な脂肪酸エステルとしては、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましく、これらの脂肪酸エステルも単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ショ糖脂肪酸エステルとしては、例えば、ショ糖とC₈₋₂₄飽和脂肪酸（特にC₁₀₋₂₂飽和脂肪酸）とのモノ乃至ヘキサエステル類、例えば、ショ糖脂肪酸モノ乃至ヘキサカプリル酸エステル、ショ糖脂肪酸モノ乃至ヘキサラウリン酸エステル、ショ糖脂肪酸モノ乃至ヘキサステアリン酸エステル、ショ糖脂肪酸モノ乃至ヘキサベヘン酸エステルなど；ショ糖とC₁₂₋₂₄不飽和脂肪酸（特にC₁₆₋₂₂不飽和脂肪酸）とのモノ乃至ヘキサエステル類、例えば、ショ糖脂肪酸モノ乃至ヘキサオレイン酸エステルなどが例示できる。

【0023】

ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、重合度2～16程度のポリグリセリンとC₈₋₂₄飽和脂肪酸（特にC₁₀₋₂₂飽和脂肪酸）とのモノ乃至ドデカエステル類、例えば、テトラグリセリンモノ乃至テトラカプリル酸エステル、ヘキサグリセリンモノ乃至ペントカプリル酸エステル、デカグリセリンモノ乃至デカカプリル酸エステル、テトラグリセリンモノ乃至テトララウリン酸エステル、ヘキサグリセリンモノ乃至ペントラウリン酸エステル、デカグリセリンモノ乃至デカラウリン酸エステル、テトラグリセリンモノ乃至テトラステアリン酸エステル、ヘキサグリセリンモノ乃至ペントステアリン酸エステル、デカグリセリンモノ乃至デカステアリン酸エステル、テトラグリセリンモノ乃至テトラベヘン酸エステル、ヘキサグリセリンモノ乃至ペントベヘン酸エステル、デカグリセリンモノ乃至デカベヘン酸エステルなど；重合度2～16程度のポリグリセリンとC₁₆₋₂₄不飽和脂肪酸（特にC₁₆₋₂₂不飽和脂肪酸）とのモノ乃至ドデカエステル類、例えば、テトラグリセリンモノ乃至テトラオレイン酸エステル、ヘキサグリセリンモノ乃至ペントオレイン酸エステル、デカグリセリンモノ乃至デカオレイン酸エステル、テトラグリセリンモノ乃至テトラエルカ酸エステル、ヘキサグリセリンモノ乃至ペントエルカ酸エステル、デカグリセリンモノ乃至デカエルカ酸エステルなどが例示できる。

【0024】

脂肪酸エステルのH L B (hydrophile-lipophile Balance) は、特に制限されず、例えば、2～20、好みしくは5～18、さらに好みしくは10～18程度であってもよく、通常、12～17程度である。

【0025】

非エーテル系親水性高分子としては、ポリビニルアルコールを除く種々の親水性高分子、例えば、多糖類（オリゴ糖、セルロース誘導体）、ビニル単量体の重合体又はその塩などが例示できる。これらの親水性高分子は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0026】

非エーテル系親水性高分子のうち多糖類は、例えば、单一多糖類、複合多糖類やそれらの誘導体などであってもよい。多糖類には、例えば、オリゴ糖を含む多糖類、澱粉誘導体、セルロース誘導体などが含まれる。これらの多糖類は、食品及び食品添加物として使用されているので、安全性が高い。

【0027】

多糖類としては、例えば、澱粉、フィトグリコーゲン、フルクトン、ガラクトマンナン、グルコマンナン、マンナン、大麦及び燕麦グルカン、セルロース、ヘミセルロース、 β -1, 3-グルカン、ガラクタン、アラバン、キシラン、アラボガラクタン、アラボキシラン、アラボグルカン、ペクチン、アラビアガム、トラガカントガム、ローカストビーンガム、グアールガム、メスキットガム、カラゲニン、グルクロノキシラン、ラミナラン、イヌリン、リケニン、フルクトサン、キチン、キトサン、アルギン酸又はその塩（アルギン酸ナトリウムなど）、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、カロニン硫酸、ゼラチン、寒天、フコイジン、トロロアオイ、カードラン、ザンタンガム、プルラン、デキストラン、シクロデキストリン、ニゲラン、レバンなどが例示される。なお、オリゴ糖（又はオリゴ糖アルコール）としては、二糖類、三糖類、四糖類、五糖類、六糖類、七糖類、八糖類、十糖類などが例示でき、通常、三糖類乃至八糖類のオリゴ糖（例えば、四糖類など）が使用できる。オリゴ糖は単一の糖であってもよく、複数の糖類、例えば、少なくとも四糖類を含むオリゴ糖として利用できる。また、オリゴ糖は分岐糖アルコールを含んでいてもよい。

【0028】

澱粉誘導体としては、例えば、白色デキストリン、黄色デキストリン、ブリティッシュガム、酸化澱粉、酸処理澱粉、 α -澱粉、高含アミロース澱粉、ジアルデヒド澱粉、酢酸澱粉、澱粉グリコール酸ナトリウム、ヒドロキシエチル澱粉、磷酸澱粉、カチオン澱粉、架橋澱粉、澱粉有機酸エステル、澱粉無機酸エステル、アルキル及び置換アルキル澱粉エーテル、グラフト重合澱粉、及びそれらの誘導体などが例示される。

【0029】

セルロース誘導体としては、例えば、アルキルセルロース（メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロースなどのC₁₋₆アルキルセルロース）、ヒドロキシアルキルセルロース（ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど）、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース（ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなど）、可溶性セルロースアセテート、無機酸エステル（硫酸セルロース、リン酸セルロースなど）などが例示される。

【0030】

多糖類としては、オリゴ糖、セルロース誘導体（アルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースなど）を利用する場合が多い。

【0031】

親水性高分子には、水溶性高分子、水分散性高分子および水膨潤性高分子が含まれる。親水性高分子としては、ビニル単量体、例えば、ヒドロキシル基を有する単量体、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する単量体、アミド基を有する単量体、塩基性窒素原子を有する単量体、ビニルエーテル系単量体などを構成成分とする単独または共重合体などが含まれる。

【0032】

ヒドロキシル基を有する単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート、これらに対応するヒドロキシアルキルメタクリレート、ポリエチレン

グリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。カルボキシル基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられ、スルホン酸基を有する単量体としては、例えば、エチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸などが例示できる。アミド基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリルアミドが挙げられ、塩基性窒素原子を有する単量体としては、例えば、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-ジエチルアミノエチルアクリレートやこれらに対応するメタクリレート、ビニルピロリドンなどが含まれる。ビニルエーテル系単量体には、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類が含まれる。

【0033】

前記単量体を構成成分として含む親水性重合体は、（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリル酸C₁₋₁₀アルキルエステルなど）、スチレン、カルボン酸ビニルエステル（酢酸ビニルなど）などの単量体との共重合体であってもよい。

【0034】

好ましい親水性高分子には、水溶性高分子（アクリル系重合体、ビニル系重合体）が含まれる。このような重合体としては、例えば、カルボキシル基又はその塩を有する重合体（例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸-無水マレイン酸共重合体、（メタ）アクリル酸-ビニルスルホン酸共重合体、（メタ）アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体などの（メタ）アクリル酸系重合体とその塩）、エーテル基や塩基性窒素原子を有するビニル系重合体（例えば、ポリビニルエーテル、ビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドンなどのビニルピロリドン単位を有する重合体（単独又は共重合体））が好ましい。（メタ）アクリル酸系高分子の塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などが挙げられる。

【0035】

親水性高分子のうち食品添加物として認可されている（メタ）アクリル酸系重

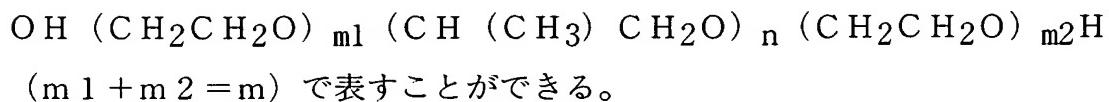
合体又はその塩（ポリアクリル酸ナトリウムなどのアクリル酸系重合体又はその塩）、ビニルピロリドンの単独又は共重合体（ポリビニルピロリドンなど）などが好ましい。

【0036】

エーテル系親水性高分子は、少なくともオキシエチレン単位を有していればよく、エチレンオキサイド付加体、エチレンオキサイドのランダム又はブロック重合体などを含む。エーテル系親水性高分子は界面活性性能を有している場合が多い。代表的なエーテル系親水性高分子は、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（以下、単にPOE-POPブロック共重合体という場合がある）、オキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤を含む。これらのエーテル系親水性高分子は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0037】

ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（POE-POPブロック共重合体）は、オキシエチレンブロック $(CH_2CH_2O)_m$ とオキシプロピレンブロック $(CH(CH_3)CH_2O)_n$ とで構成された共重合体であり、共重合体中のエチレンオキサイド鎖の含有率 $(m/(m+n))$ は、10～95重量%（好ましくは20～90重量%、さらに好ましくは40～90重量%、特に50～90重量%）程度である。上記ブロック共重合体のブロック構造は特に制限されず、オキシエチレンブロックとオキシプロピレンブロックとのジブロック構造、オキシプロピレンブロックの両端にオキシエチレンブロックが結合したトリブロック構造などであってもよい。トリブロック構造の共重合体は、下記式



【0038】

ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（POE-POPブロック共重合体）の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量1,000～50,000、好ましくは3,000～30,000、さらに好ましくは5,000～30,000（例えば、10,000～25,000）程度の範

囲から選択でき、通常、8,000～20,000（例えば、10,000～20,000）程度であってもよい。

【0039】

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類（ポリオキシエチレンC₁₂₋₂₄アルキルエーテルなど）、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類（ポリオキシエチレンC₆₋₁₈アルキルフェニルエーテルなど）、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油）、ポリオキシエチレンアルキルアミン類（ポリオキシエチレンC₁₀₋₂₄アルキルアミンなど）、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド類（ポリオキシエチレンC₈₋₂₄脂肪酸アミドなど）などが例示できる。これらのノニオン系界面活性剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなど）を用いる場合が多い。なお、脂肪酸としては、前記脂肪酸エステルの項目で例示の高級脂肪酸（C₆₋₃₀飽和脂肪酸、C₁₀₋₂₄不飽和脂肪酸）が利用できる。

【0040】

ノニオン系界面活性剤において、オキシエチレン単位の付加モル数は、例えば、2～100、好ましくは5～50（例えば、10～50）、さらに好ましくは10～30程度であってもよい。さらに、ノニオン系界面活性剤のHLBは、例えば、5～20、好ましくは10～20（例えば、10～18）程度であってもよい。

【0041】

本発明では、ブロッキング防止性や離型性の高いシリコーンオイルを利用する。シリコーンオイルの種類は特に制限されず、例えば、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、トリフルオロプロピルポリシロキサンなどのアルキルポリシロキサン；ジフェニルポリシロキサンなどのアリールポリシロキサン；メチルフェニルポリシロキサンなどのアルキルアリールポリシロキサンなどが挙

げられる。シリコーンオイルは、鎖状ポリシロキサンであってもよく、環状ポリシロキサンであってもよい。

【0042】

さらに、シリコーンオイルは、耐ブロッキング性や離型性を付与できる限り、変性シリコーンオイル、例えば、ヒドロキシアルキル基（ヒドロキシエチル基などのヒドロキシC₂₋₄アルキル基）、ポリオキシアルキレン基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、グリシジル基又はエポキシ基、重合性基（ビニル基、（メタ）アクリロイル基など）などを有するシリコーンオイルであってもよい。

【0043】

これらのシリコーンオイルも単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのシリコーンオイルのうち、通常、汎用性の高いジメチルポリシロキサンが使用される。シリコーンオイルは、種々の形態で使用できるが、通常、シリコーンエマルジョンの形態（シリコーンオイルを乳化分散させたエマルジョン）で使用する場合が多い。

【0044】

シリコーンオイルの粘度は特に制限されず、例えば、室温（15～25℃）でのオストワルド粘度50～50000センチストークス（ $0.5 \times 10^{-4} \sim 500 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ）、好ましくは100～30000センチストークス（ $1 \times 10^{-4} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ）程度である。

【0045】

本発明の表面処理剤において、各成分は防曇性や耐ブロッキング性（又は離型性）などを損なわない範囲で組み合わせることができ、このような組合せとしては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルから選択された少なくとも一種の脂肪酸エステル（特に少なくともショ糖脂肪酸エステルで構成された脂肪酸エステル）と、多糖類、アクリル酸系重合体又はその塩、及びビニルピロリドンの単独又は共重合体から選択された少なくとも一種の非エーテル系高分子（特に少なくともビニルピロリドンの単独又は共重合体で構成された非エーテル系高分子）と、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、オキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤から選択された

少なくとも一種のエーテル系親水性高分子（特に少なくともポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体で構成されたエーテル系親水性高分子）と、シリコーンオイル（特にジメチルポリシロキサンなどのシリコーンエマルジョン）との組合せなどが例示できる。

【0046】

本発明の表面処理剤（又は防曇剤）において、各成分の割合は防曇性や耐プロツキング性（又は離型性）などを損なわない範囲で選択でき、非エーテル系親水性高分子（ポリビニルピロリドンなど）の割合は、例えば、多価アルコール脂肪酸エステル（ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなど）100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは5～30重量部、さらに好ましくは5～20重量部（例えば、5～15重量部）程度であってもよい。エーテル系親水性高分子（P O E - P O P ブロック共重合体など）の使用量は、例えば、多価アルコール脂肪酸エステル10.0重量部に対して、5～150重量部、好ましくは10～100重量部（例えば、20～80重量部）、さらに好ましくは20～100重量部（例えば、20～75重量部）程度であり、通常、20～50重量部程度である。シリコーンオイルの使用量は、例えば、多価アルコール脂肪酸エステル100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは5～30重量部（例えば、5～25重量部）、さらに好ましくは5～20重量部（例えば、5～15重量部）程度であってもよい。本発明では、シリコーンオイルの使用量が少なくとも高い耐プロツキング性及び離型性を得ることができる。

【0047】

なお、各成分は単独で又は複数の成分を組み合わせて使用してもよく、複数の成分を組み合わせる場合、第1の成分100重量部に対する第2の成分の割合は0.1～1000重量部（例えば、1～500重量部、好ましくは5～250重量部）程度であってもよい。例えば、多価アルコール脂肪酸エステルとして、ショ糖脂肪酸エステルとポリグリセリン脂肪酸エステルとを組み合わせて使用する場合、両者の割合は、例えば、前者100重量部に対して後者1～500重量部（例えば、5～300重量部、好ましくは5～100重量部）程度の範囲から選択してもよい。エーテル系親水性高分子として、P O E - P O P ブロック共重合

体とオキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤とを組み合わせて使用する場合、両者の割合は広い範囲から選択でき、例えば、前者100重量部に対して、後者0.1～1000重量部（例えば、1～500重量部、好ましくは10～250重量部）の範囲内で選択してもよい。

【0048】

なお、表面処理剤は、種々の添加剤、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、充填剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、ワックス、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤などを含んでいてもよい。また、表面処理剤は、通常、塗布液や含浸液の形態で使用でき、有機溶媒を溶媒とする非水性液状組成物であってもよいが、通常、水性組成物として利用される。なお、水性組成物において、溶媒は水単独であってもよく、水と親水性溶媒（特に水混和性溶媒）[例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）、ケトン類（アセトンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど）、カルビトール類など]との混合溶媒であってもよい。

【0049】

前記表面処理剤は、慣用の混合攪拌機や混合分散機を用いて調製することができ、調製に際して前記シリコーンオイルを分散させてもよい。表面処理剤の粘度は、塗布性を損わない範囲で適当に選択できる。表面処理剤の粘度は、例えば、5000 c p s (= 5 Pa · s) 以下（好ましくは10～2500 c p s = 0.01～2.5 Pa · s）程度であってもよい。

【0050】

[被覆樹脂シート又は防曇性シート及びその製造方法]

本発明の被覆樹脂シートは、樹脂シートと、この樹脂シートの少なくとも一方の面（片面又は両面）を被覆して被覆層（又はコーティング層）を形成するための前記表面処理剤とで構成されている。

【0051】

樹脂シートは、フィルム又はシート成形性を有する種々の熱可塑性樹脂、例えば、ポリエチレン系樹脂（ポリエチレン、エチレンーアクリル酸エチル共重合体

、アイオノマーなど）、ポリプロピレン系樹脂（ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体など）、ポリ-4-メチルペンテン-1などのオレフィン系樹脂；ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系樹脂；ポリ塩化ビニルなどの塩化ビニル系樹脂；スチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなどのアルキレンアリーレート単位を有するホモ又はコポリエステル系樹脂；ナイロン又はポリアミド系樹脂；ポリアクリロニトリル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリフェニレンオキシド系樹脂；ポリスルホン系樹脂；セルロース誘導体などで形成できる。これらの樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。また、樹脂シートは单層シートであってもよく、複数の樹脂層が積層された積層シートであってもよい。樹脂シートの厚みは、用途に応じて適当に選択でき、例えば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ 5 mm 、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ ～ 1 mm 程度である。容器成形に利用する場合、樹脂シートの厚みは、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m}$ ～ 1 mm 、好ましくは $100\text{ }-\text{ }500\text{ }\mu\text{m}$ （例えば、 $100\text{ }-\text{ }1000\text{ }\mu\text{m}$ ）、さらに好ましくは $130\text{ }-\text{ }500\text{ }\mu\text{m}$ 程度であってもよい。

【0052】

好ましい樹脂シートは、成形加工性を有するシート、特に疎水性合成樹脂シート、例えば、オレフィン系樹脂（特にポリプロピレン系樹脂）、ポリエステル系樹脂（特にポリエチレンテレフタート系樹脂）、スチレン系樹脂で構成できる。特に、成形加工性の高い樹脂シート、例えば、スチレン系樹脂シートが好ましい。なお、ポリスチレンシートは透明性が高い。

【0053】

スチレン系樹脂には、芳香族ビニル単量体（スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど）を構成成分として含む単独重合体、芳香族ビニル単量体と共重合性単量体との共重合体およびこれらの混合物が含まれる。より具体的には、スチレン系樹脂としては、例えば、一般用ポリスチレン（GPPS）、ゴム強化ポリスチレン（ハイインパクトポリスチレンHIPS）、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、ABS樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ゴム

成分X（アクリルゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-酢酸ビニル共重合体など）にアクリロニトリルAとスチレンSとがグラフト重合したAXS樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体などが例示される。これらのスチレン系樹脂は単独で又は二種以上混合して使用できる。

【0054】

樹脂シートは、種々の添加剤、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、帶電防止剤、結晶核成長剤、炭化水素系重合体、可塑剤、ミネラルオイル、充填剤、着色剤などを含んでいてもよい。

【0055】

樹脂シートは、慣用の方法、例えば、T-ダイ法またはインフレーション法などの慣用の成膜方法で得ることができる。樹脂シートは、未延伸であってもよいが、延伸されているのが好ましい。延伸フィルムは、一軸延伸フィルムであってもよいが、二軸延伸フィルムであるのが好ましい。また、必要に応じて、延伸フィルムは熱処理（熱固定処理）してもよい。延伸法としては、慣用の延伸法、例えば、ロール延伸、圧延延伸、ベルト延伸、テンター延伸、チューブ延伸や、これらを組合せた延伸法などが挙げられる。延伸倍率は、所望するシートの特性に応じて適宜設定でき、例えば1.2～20倍、好ましくは1.5～15倍程度であってもよい。

【0056】

樹脂シートの表面には、慣用の表面処理、例えば、コロナ放電処理、高周波処理などを施してもよい。樹脂シートの表面張力は、シートの種類により異なるので一概に決定できないが、JIS K-6768「ポリエチレン及びポリプロピレンフィルムのぬれ試験方法」に準拠して測定したとき、 $30 \sim 65 \text{ dyn/cm}$ ($30 \times 10^{-5} \text{ N/cm} \sim 65 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$) 程度である。スチレン系樹脂シートの場合、表面張力は $40 \sim 62 \text{ dyn/cm}$ ($40 \times 10^{-5} \text{ N/cm} \sim 62 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$)、好ましくは $45 \sim 60 \text{ dyn/cm}$ ($45 \times 10^{-5} \text{ N/cm} \sim 60 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$) 程度である。

【0057】

このような表面張力を有する樹脂シート面を前記表面処理剤で処理すると、塗膜との密着性を向上でき、シート表面の水濡れに対する塗膜の耐久性が向上する。なお、シート表面の表面張力が高すぎると、シート表面が活性化され過ぎるためか、ブロッキングし易くなる。そのため、ロール状に巻いたシートを巻き戻すのが困難となったり、成形した複数の容器を積み重ねて打ち抜くと、容器同士が密着し、容器を剥離して内容物を収納する作業効率が低下し易い。

【0058】

前記被覆層が形成された本発明の被覆樹脂シートは、表面外観に優れ、巻き取っても防曇性の低下が少なく、帯電防止性が高いだけでなく、深絞り成形によつても高い防曇性及び耐ブロッキング性を有するという特色がある。また、成形加工に供しても、高い防曇性を持続できる。さらに、防曇剤による成形機の汚れも低減できる。

【0059】

本発明の表面処理剤は塗布量が少量であっても高い防曇性及び耐ブロッキング性を示すという特色がある。そのため、表面処理剤の塗布量（乾燥後の塗布量）は、例えば、 $5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ 程度の広い範囲から選択でき、通常、 $10 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $15 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ （例えば、 $20 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ ）、さらに好ましくは $20 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ 程度であってもよく、塗布量 $10 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ 程度であっても高い防曇性及び耐ブロッキング性を示す。

【0060】

本発明の被覆樹脂シートでは、樹脂シートの少なくとも一方の面を表面処理剤で処理すればよく、一方の面を表面処理剤で処理（又は塗布処理）し、他方の面を、種々の処理剤（例えば、耐ブロッキング性を向上させるためのブロッキング防止剤、帯電防止性や滑り性を高めるための帯電防止剤や滑剤を含むコーティング剤など）で処理（又は塗布処理）してもよい。特に、樹脂シートの一方の面に表面処理剤の被覆層を形成し、他方の面に離型層（又はブロッキング防止層）を形成してもよい。

【0061】

離型層（又はブロッキング防止層）は、種々の離型剤（又はブロッキング防止

剤）、例えば、ワックス（鉱物系ワックス、植物系ワックス、合成ワックスなどを含む）、高級脂肪酸アミドなどで構成してもよいが、少なくともシリコーンオイルで構成するのが好ましい。さらに、好ましい離型層は、少なくとも、オキシエチレン単位を有するエーテル系親水性高分子と、シリコーンオイルとで構成できる。なお、シリコーンオイル、及びオキシエチレン単位を有するエーテル系親水性高分子としては、前記と同様のシリコーンオイル（ジメチルポリシロキサンなど）及びエーテル系親水性高分子（ノニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、オキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤など）が使用できる。

【0062】

好ましい態様において、シリコーンオイルは、前記と同様に、エマルジョン（水性エマルジョン）の形態で使用できる。また、エーテル系親水性高分子は、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、およびオキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤から選択された少なくとも一種で構成すればよいが、通常、少なくとも前記ブロック共重合体で構成する場合が多い。

【0063】

離型剤において、エーテル系親水性高分子の割合は、防曇性や耐ブロッキング性を損なわない範囲で選択でき、シリコーンオイル100重量部に対して0～1000重量部程度の範囲から選択でき、通常、10～500重量部、好ましくは20～200重量部（例えば、50～150重量部）、さらに好ましくは30～100重量部（例えば、50～100重量部）程度である。

【0064】

なお、離型剤などの処理剤は、種々の添加剤、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、充填剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、ワックス、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤などを含んでいてもよい。また、処理剤は、通常、塗布液や含浸液の形態で使用でき、有機溶媒を溶媒とする非水性液状組成物であってもよいが、通常、水性組成物として利用される。なお、水性組成物において、溶媒は水単独であってもよく、水と前記例示の親水性溶媒（特に水混和性溶媒）との混合溶媒であってもよい。

【0065】

処理剤の塗布量（乾燥後の塗布量）は、処理剤の種類などに応じて1～200 mg/m²（例えば、5～100 mg/m²）程度の広い範囲から選択でき、通常、2～100 mg/m²、好ましくは3～50 mg/m²（例えば、5～30 mg/m²）、さらに好ましくは5～25 mg/m²程度であってもよい。

【0066】

被覆樹脂シートは、前記樹脂シートの少なくとも一方の面に前記表面処理剤（又は防曇剤）を塗布することにより製造できる。また、前記樹脂シートの一方の面に前記表面処理剤を塗布し、他方の面に前記処理剤（例えば、離型剤やブロッキング防止剤など）を塗布することによっても被覆樹脂シートを製造できる。前記表面処理剤（又は処理剤）の塗布には、慣用の塗布手段、例えば、スプレー、ロールコーティング、グラビアロールコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティングなどが利用できる。なお、必要であれば、前記表面処理剤（又は処理剤）は複数回に亘り塗布してもよい。前記表面処理剤（及び処理剤）を樹脂シートに塗布した後、通常、塗布層を乾燥することにより被覆層（又は防曇層）や処理層（離型層など）を形成できる。

【0067】

被覆樹脂シートは、後処理工程（容器成形工程など）に連続的に供してもよいが、通常、ロール状に巻き取り、後処理工程に供する場合が多い。このような巻き取りによっても、高い耐ブロッキング性により防曇成分の転移を大きく抑制でき、高温防曇性のみならず低温防曇性に優れるだけでなく、長期間に亘り高い防曇性を維持できる。また、ベタツキや白化を抑制でき、樹脂シートの透明性、光沢などを損なうことがない。そのため、種々の用途、例えば、カバーシート（又はフィルム）、食品包装などの包装用シート（又はフィルム）などに利用できる。成形性の高い樹脂シートを用いた被覆樹脂シートは、二次成形性が高く、容器などの成形加工に適している。

【0068】

[容器及びその製造方法]

本発明は前記被覆樹脂シートで形成された容器（食品包装用容器など）などの

成形品も開示する。この成形品（容器など）の表面には、前記表面処理剤の処理により防曇性を付与してもよい。また、容器は、通常、食品などの収容物を収容するための少なくとも容器本体を有しており、容器本体の開口部はラッピングフィルムで覆ってもよい。また、容器は、容器本体と、ヒンジ部を介して、前記容器本体の開口部を覆う蓋体とで構成してもよい。このような成形品は、本発明の表面処理剤を、少なくとも容器本体の内面に、噴霧などにより塗布することにより製造できる。また、蓋体を有する成形品では蓋体の内面も前記表面処理剤で処理してもよい。

【0069】

好ましい方法では、前記被覆樹脂シート（又は防曇性シート）を慣用の熱成形法により容器（食品包装用容器などの水分を含有する収容物を収容するための容器など）を成形する場合が多い。熱成形法（又は二次成形加工）としては、例えば、吹き込み成形法、真空成形法、圧空成形法（熱板加熱式圧空成形法、輻射加熱式圧空成形法などの加熱圧空成形法）、真空圧空成形法、プラグアシスト成形法、マッチドモールド成形法などが利用できる。延伸樹脂シートを用いる場合、通常、熱板加熱式圧空成形法を利用する場合が多い。

【0070】

本発明では、このような熱成形（二次成形）に供しても高い防曇性及び耐ブロッキング性を維持できる。特に、被覆樹脂シートを深絞り成形しても、高温防曇性のみならず低温防曇性に優れ、高い防曇性を維持できる。

【0071】

なお、二次成形容器内に収容可能な収容物は特に制限されず、乾燥又は水分の揮散が少ない収容物であってもよいが、防曇性が高いため、水分を含む収容物（食品など）の収容に適している。また、本発明の容器は、結露が生じやすい環境下で使用する容器（例えば、低温で保存する生鮮食料品や調理食品などの他、加熱調理食品などを収容するための容器）としても適している。なお、前記熱成形に供しても高い透明性や光沢を確保でき、内容物の視認性を改善できる。

【0072】

【発明の効果】

本発明では、特定の成分を組み合わせているため、防曇性（高温防曇性及び低温防曇性）及び耐ブロッキング性を大きく改善できる。特に、シートを巻き取りや熱成形などに供しても高い防曇性を維持できるとともに、離型性（又は耐ブロッキング性）を高めることができる。さらに、シリコーンオイルの使用量が少量であっても高い離型性（又は耐ブロッキング性）を付与できる。また、防曇剤による成形機の汚れを低減できる。

【0073】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、以下の成分を用いた。

【0074】

[多価アルコール脂肪酸エステル]

A-1：ショ糖ラウリン酸エステル（理研ビタミン（株）製、「リケマールA」，HLB=1.5）

A-2：ポリグリセリン脂肪酸エステル（理研ビタミン（株）製、デカグリセリンモノラウリン酸エステル「ポエムJ-0021」，HLB=1.5.5）

[非エーテル系親水性高分子]

B-1：ポリビニルピロイドン（BASFジャパン（株）製、「ルビテックK-90」、重量平均分子量 $90 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、5重量%水溶液粘度8.0~10.0 mPa·s）

B-2：メチルセルロースMC（信越化学工業（株）製、「メトローズSM-100」、2重量%水溶液粘度8.0~12.0 mPa·s、平均置換度1.8）

B-3：ヒドロキシプロピルメチルセルロースHPMC（信越化学工業（株）製、「メトローズ60SH-15」、2重量%水溶液粘度1.3~1.8 mPa·s、メチル基の平均置換度1.9、ヒドロキシプロピル基の平均置換度0.25）

B-4：ポリアクリル酸ナトリウム PAcNa（（株）日本触媒製、「アクアリックFH-G」、重量平均分子量 $400 \times 10^4 \sim 500 \times 10^4$ ）

B-5：ポリビニルアルコール PVA（クラレ（株）製、「PVA250」，

平均重合度500、ケン価度86.5-89.0%)

[エーテル系親水性高分子]

C-1：ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（P
O E-P O P ブロック共重合体）（第一工業製薬（株）製、「エパン785」、
エチレンオキサイド（E O）鎖含有率85重量%、重量平均分子量13000）

C-2：P O E-P O P ブロック共重合体（第一工業製薬（株）製、「エパン
485」、E O鎖含有率85重量%、重量平均分子量8000）

C-3：P O E-P O P ブロック共重合体（第一工業製薬（株）製、「エパン
450」、E O鎖含有率50重量%、重量平均分子量24000）

C-4：P O E-P O P ブロック共重合体（第一工業製薬（株）製、「エパン
U108」、E O鎖含有率80重量%、重量平均分子量17500）

C-5：ポリオキシエチレン付加ノニオン系界面活性剤（ポリオキシエチレ
ン（20）ソルビタンモノラウレート、花王（株）製、「レオドールスーパーT
W-L120」、H L B = 1.7）

[シリコーンオイル]

D-1：ジメチルシリコーン水性エマルジョン（信越化学工業（株）製、「K
M9738」、10000センチストークス= $100 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ ）

また、被覆樹脂シートについて、以下のようにして、被覆樹脂シートの初期特性、被覆樹脂シートの巻き取り（プレス）後の特性と、成形性、成形品の特性を次のようにして評価した。

[シートの初期特性]

外観：表面処理剤を塗布後のシートの外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0075】

○：塗布剤のはじきもなく均一に塗布できる

×：塗布剤がはじいて不均一に塗布される

透明性：シートのヘーズ値に基づいて、以下の基準で評価した。

【0076】

○：ヘーズが2.0%未満

×：ヘーズが2.0%以上

帯電半減期：JIS L1094に準拠して、温度25°C、湿度50%RHの環境下で、防曇処理剤による被覆面の帯電半減期に基づいて、以下の基準で評価した。

【0077】

◎：帯電半減期が5秒未満

○：帯電半減期が5秒以上10秒未満

△：帯電半減期が10秒以上30秒未満

×：帯電半減期が30秒以上

[シート巻取り後の特性]

表面処理剤を塗布したシートを30×30cm四方にカットし、10枚重ねた後、温度40°Cで、10kgf/cm²(=98N/cm²)の荷重で、1時間加圧した後、圧力を開放し、シートを分離した後、下記の項目について評価した。

外観：シートの外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0078】

○：シートが白化することなく、プレス前の状態と変わっていない

×：シートが白化して、プレス前より外観が悪くなっている

透明性：シートのヘーズ値に基づいて、以下の基準で評価した。

【0079】

○：ヘーズが3.0%未満

×：ヘーズが3.0%以上

シートの防曇性：60°Cのお湯を入れた容器に、防曇被覆面を容器の開口部に向けて蒸気にあたるようにシートを載せて、常温環境下で2分間放置し、シートの曇の程度を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0080】

◎：フォントサイズ5の「防曇性」の文字が読み取れる

○：フォントサイズ10の「防曇性」の文字が読み取れる

△：フォントサイズ14の「防曇性」の文字が読み取れる

×：フォントサイズ18の「防曇性」の文字が読み取れる

[成形特性]

シートを熱板成形し、直径200mm、深さ10mm（絞り比0.2）の円形蓋材を作製し、下記の項目について評価した。

熱板汚れ：熱板汚れによって容器の透明性が悪くなるショット数に基づいて、以下の基準で評価した。

【0081】

◎：10000ショットまでは透明性の低下なし

○：5000ショットまでは透明性の低下なし

△：3000ショットまでは透明性の低下なし

×：1000ショットまでは透明性の低下なし

金型汚れ：金型汚れにより蓋材の天面部の外観が低下するショット数に基づいて、以下の基準で評価した。

【0082】

◎：10000ショットまでは透明性の低下なし

○：5000ショットまでは透明性の低下なし

△：3000ショットまでは透明性の低下なし

×：1000ショットまでは透明性の低下なし

[成形品の特性]

シートを熱板成形し、直径100mm、深さ30mm（絞り比0.3）の円形蓋材を作製し、この円形蓋材について、下記の項目を評価した。

防曇性：23℃の水を入れた容器に、蓋を載せて、5℃環境下で10分間放置した後、蓋剤の曇の程度を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0083】

◎：フォントサイズ5の「防曇性」の文字が読み取れる

○：フォントサイズ10の「防曇性」の文字が読み取れる

△：フォントサイズ14の「防曇性」の文字が読み取れる

×：フォントサイズ18の「防曇性」の文字が読み取れる

容器剥離性：蓋材を20個重ね合わせて、上下から手で押し付けて蓋を相互に密着させた。積み重ねられた蓋を、手で1個ずつ取り出す際の剥離性を以下の基準

で調べた。

【0084】

○：円滑に剥離できる

△：剥離性が若干劣る

×：剥離しにくい

実施例1～11、比較例1～5

表に示す割合（重量部）で各成分を含む水性表面処理剤（防曇処理剤）を調製した。シート厚み0.25mmの二軸延伸ポリスチレンシートを60dynes/cm⁻² (60 × 10⁻⁵N/cm) にコロナ放電処理し、前記防曇処理剤を塗布し、乾燥することにより、所定の防曇層を形成した。結果を表1及び表2に示す。

【0085】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
多価アルコール 脂肪酸エステル	A-1 100	A-1 90	A-1 100								
非エーテル系 親水性高分子	B-1 10	B-1 10	B-1 15	B-2 10	B-3 10	B-4 10	B-1 20	B-1 5	B-1 5	B-2 10	B-2 15
エーテル系親水性高分子	C-1 50	C-1 30	C-1 30	C-2 10	C-2 20	C-2 50	C-3 20	C-3 50	C-4 20	C-5 20	C-5 20
シリコーンオイル	10	10	10	20	10	5	10	10	10	10	10
塗布量 (mg/m ²)	30	35	40	35	25	45	20	50	30	30	35
シートの 初期特性	外観 透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	帯電半減期	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	成形時の特性 (熱板汚れ)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	成形品の特性 (防疊性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0086】

【表2】

表2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
多価アルコール脂肪酸エステル	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
非エーテル系親水性高分子				B-2 10	B-5 10
エーテル系親水性高分子		C-1 10	C-3 20		C-1 10
シリコーンオイル		10		10	10
塗布量 (mg/m ²)	30	35	35	25	25
シートの初期特性	外観 ○ 透明性 ○ 帯電半減期 ×	○ ○ △	○ ○ △	○ ○ ×	○ ○ △
成形時の特性 (熱板汚れ)	×	×	×	○	△
成形品の特性 (防疊性)	×	×	×	△	△

【0087】

表1及び表2から、実施例の被覆樹脂シートは、外観、透明性だけでなく、帯電防止性、熱成形性及び成形体の防疊性が高い。

実施例12～21及び比較例6

シート厚み0.25mmの二軸延伸ポリスチレンシートの一方の面を60dyn/cm (60×10⁻⁵N/cm) にコロナ放電処理した。表に示す割合(重量部)で各成分を含む水性表面処理剤(防疊処理剤)を調製し、これらの防疊処理剤をコロナ放電処理面に塗布し、乾燥することにより、所定の防疊層を形成した。さらに、二軸延伸ポリスチレンシートの他方の面を40dyn/cm (40×10⁻⁵N/cm) にコロナ放電処理した。また、表に示す割合(重量部)で各成分を含む水性処理剤(離型剤)を調製し、これらの離型剤をコロナ放電処理面に塗布し、乾燥することにより、所定の離型層を形成した。結果を表3に示す。

【0088】

【表3】

		実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 6	
防曇剤	A-1 100	A-1 90	A-1 100											
非エーテル系 親水性高分子	B-1 10	B-1 10	B-1 15	B-1 10	B-2 15	B-2 10	B-3 10	B-4 10	B-1 5	B-1 10	B-1 10	B-1 10	B-5	
エーテル系 親水性高分子	C-1 50	C-1 30	C-1 30	C-2 10	C-2 20	C-2 50	C-3 10	C-3 20	C-4 20	C-4 10	C-4 30	C-4 30		
シリコーンオイル	10	10	10	20	20	10	5	10	10	10	10	10		
塗布量(mg/m ²)	30	35	40	35	25	45	20	50	50	50	50	30	35	
離型剤	エーテル系 親水性高分子	C-1 50	C-1 100	C-2 50	C-2 100	C-3 500	C-3 200	C-4 30	C-4 30	C-4 30	C-4 30	C-4 100	C-4 100	
シリコーンオイル	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
塗布量(mg/m ²)	15	20	25	20	20	20	20	15	15	15	20	30		
シートの初期特性	外観 透明性 帶電半減期	○ ○ ○												
巻取り後の特性	外観 透明性 シート防墨性	○ ○ ○	△ △ △											
成形特性	熱板汚れ 金型汚れ	○ ○												
成形品の特性	防墨性 密着剥離性	○ ○												

【0089】

表3から、実施例の被覆樹脂シートは、シートの初期特性だけでなく、巻き取り後の特性（特に防墨性）、熱成形性及び成形体の特性（防墨性及び剥離性）が

高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 卷き取りや熱成形などに供しても高い防曇性を維持できるとともに、離型性（又は耐ブロッキング性）の高い表面処理剤及び容器を提供する。

【解決手段】 スチレン系樹脂シートに防曇剤を塗布して容器成形し、防曇性容器を得る。防曇剤は、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどの多価アルコール脂肪酸エステル100重量部に対して、ポリビニルピロリドンなどの非エーテル系高分子（ポリビニルアルコールを除く）1～50重量部と、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、オキシエチレン単位を有するノニオン系界面活性剤などのエーテル系親水性高分子5～150重量部と、シリコーンオイル1～50重量部とで構成されている。樹脂シートの一方の面に前記表面処理剤の被覆層を形成し、他方の面に前記エーテル系親水性高分子及びシリコーンオイルから選択された成分を含む離型層を形成してもよい。

【選択図】 なし

特願 2003-008887

出願人履歴情報

識別番号 [501041528]

1. 変更年月日 2001年 1月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関3-2-5 霞が関ビル16階
氏 名 ダイセルポリマー株式会社